

2002/G-001

DE2051028

Patent number: DE2051028
Publication date: 1971-04-29
Inventor:
Applicant: CELANESE CORP
Classification:
- international: C08G43/02
- european: C08L59/02, C08L75/04
Application number: DE19702051028 19701017
Priority number(s): US19690869377 19691024

Also published as:

NL7015280 (A)
FR2065515 (A1)
ES384854 (A)
BE757920 (A)

Abstract not available for DE2051028

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

61

Int. Cl.:

C 08 g, 43/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.: 39 b5, 43/02

10

11

Offenlegungsschrift 2 051 028

21

Aktenzeichen: P 20 51 028.5

22

Anmeldetag: 17. Oktober 1970

43

Offenlegungstag: 29. April 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 24. Oktober 1969

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 869377

54

Bezeichnung: Polyoxymethylengemische

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Celanese Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Kreiser, A. von, Dr.-Ing.; Schönwald, K., Dr.-Ing.;
Meyer, Th., Dr.-Ing.; Fues, J. F., Dr.; Kreiser, A. von, Dipl.-Chem.;
Keller, C., Dipl.-Chem.; Klöpsch, G., Dr.-Ing.; Patentanwälte,
5000 Köln

72

Als Erfinder benannt: McAndrew, Francis Borgia, Springfield, N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2051028

PATENTANWÄLTE

051028

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 16. Oktober 1970
Ke/Ax/Re

Celanese Corporation,

522 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10036 (U.S.A.)

Polyoxymethylengemische

Die Erfindung betrifft Gemische von Oxymethylenpolymeren und Polyurethanen, insbesondere Gemische von Oxymethylenpolymeren, die endständige Gruppen enthalten, die mit Isocyanatgruppen, Isothiocyanatgruppen oder Hydroxylgruppen nicht reaktionsfähig sind, mit einem Polyurethan, das eine endständige Isocyanatgruppe, Isothiocyanatgruppe oder Hydroxylgruppe enthält.

Oxymethylenpolymere, die wiederkehrende Einheiten der Formel $-CH_2O-$ enthalten, sind seit vielen Jahren bekannt. Sie können durch Polymerisation eines Oxymethyleneinheiten liefernden Materials, z.B. wasserfreiem Formaldehyd oder Trioxan, das ein cyclisches Trimeres von Formaldehyd ist, hergestellt werden.

Die bisher bekannten Oxymethylenpolymeren sind von verhältnismäßig harter und steifer Beschaffenheit. Beispielsweise hat ein Oxymethylenhomopolymeres mit einem Molekulargewicht von etwa 30000 bis 50000 eine Izod-Kerbschlagzähigkeit von etwa 0,138 bis 0,25 und eine Schlagzerreifestigkeit von etwa 70 bis 120.

Die Erfindung ist auf Gemische aus einem Oxymethylenpolymeren und einem Polyurethan gerichtet, worin die relative

109818/2108

Steifigkeit des Polyoxymethylens durch die Zumischung eines Polyurethans in hohem Maße verringert wird. Einige andere Eigenschaften des Gemisches scheinen lediglich das additive Ergebnis der beiden Bestandteile zu sein. Es ist jedoch zu bemerken, daß die drei physikalischen Eigenschaften der Gemische gemäß der Erfindung eine überraschende Abweichung innerhalb eines gewissen molaren Bereichs zeigen. Diese Abweichung konnte durch einen Vergleich der jeweiligen physikalischen Eigenschaften der beiden Bestandteile nicht vorausgesagt werden.

Die Gemische gemäß der Erfindung haben eine höhere Elastizität als die nichtmodifizierten Polyoxymethylene und können daher für die verschiedensten Zwecke verwendet werden, für die Oxymethylenpolymere bisher als ungeeignet galten.

Eine der Komponenten der Gemische gemäß der Erfindung ist ein Oxymethylenpolymeres. Unbehandelte Oxymethylenhomopolymere sind verhältnismäßig instabil. Um diese technisch unerwünschte Eigenschaft auszuschalten, kann das Homopolymere einer Behandlung zur Verbesserung seiner Stabilität unterworfen werden, bei der Strukturen, die gegen thermische Loslösung beständig sind, in die Polymerketten eingeführt und/oder an den Enden der Polymerkette eingebaut werden. Die Polymeren können eingestreute Oxyalkyleneinheiten mit benachbarten Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Oxyäthyleneinheiten enthalten, wie in der USA-Patentschrift 3 027 352 beschrieben. Copolymere dieses Typs weisen wenigstens eine Kette von Oxymethyleneinheiten ($-\text{CH}_2\text{O}-$) mit eingestreuten Einheiten der Formel ($-\text{OR}-$) auf, wobei R ein zweiwertiger Rest ist, der wenigstens zwei Kohlenstoffatome enthält, die unmittelbar aneinander gebunden sind und in der Kette zwischen den beiden Valenzen stehen, und ein etwaiger Substituent im Rest R inert ist. In der Überwiegenden Mehrzahl der Copolymeren genügt die Anwesenheit von Oxyalkylengruppen, um das Polymere thermisch zu stabilisieren. Daher enthält die überwiegende

Mehrheit der Oxymethylenpolymeren wenigstens reaktionsfähigen Wasserstoff durch die endständigen Hydroxylgruppen. Die endständigen Hydroxylgruppen können jedoch chemisch in der nachstehend beschriebenen Weise behandelt werden.

Die Erfindung umfaßt ferner Oxymethylenpolymere mit verzweigten Ketten (z.B. Terpolymere und höhere Copolymere). Diese Polymeren können durch Copolymerisation von Trioxan mit einer geringen Menge eines Kettenverzweigungsmittels hergestellt werden, wobei die geringe Menge genügt, um eine verzweigte Oxymethylenstruktur zu bilden, aber ungenügend ist, um die Polymeren durch Bildung einer stark vernetzten Struktur schwer verformbar oder unbildsam zu machen. Primäre Ketten sind lineare Ketten, die aufeinanderfolgende wiederkehrende Oxymethylenheiten enthalten und gebildet würden, wenn das Kettenverzweigungsmittel dem System nicht zugesetzt würde. Geeignet sind Kettenverzweigungsmittel, die wenigstens zwei funktionelle Sauerstoffgruppen enthalten, nämlich erstens cyclische Äther mit wenigstens zwei cyclischen Ätherringen, insbesondere Verbindungen, die (a) wenigstens zwei Epoxyringe, (b) wenigstens zwei Dioxacycloringe oder (c) wenigstens einen Epoxyring und wenigstens einen Dioxacycloring enthalten, und zweitens Verbindungen, die wenigstens zwei Oxogruppen enthalten, z.B. Dialdehyde und Diketone, vorzugsweise solche mit 3 bis 20 C-Atomen.

Die Erfindung ist insbesondere auf Oxymethylenpolymere gerichtet, die thermisch so stabilisiert worden sind, daß das in den endständigen Hydroxylgruppen enthaltene aktive Wasserstoffatom entfernt worden ist. Die thermische Stabilisierung des Oxymethylenhomopolymeren wird daher vorzugsweise nach bekannten Verfahren vorgenommen, z.B. durch Veresterung der endständigen Hydroxylgruppen, beispielsweise durch Endblockierung jeder Polymerkette mit einem Carbonsäureanhydrid, wie in der USA-Patentschrift 2 998 409

beschrieben, und Verätherung der endständigen Hydroxylgruppen, z.B. Endblockierung jeder Polymerkette mit einem Dialkylacetal, wie in der USA-Patentschrift 3'161 616 beschrieben. Die vorstehend genannten Verfahren zur Stabilisierung von Oxymethylenpolymeren sind auf Oxymethylenhomopolymere und -copolymere anwendbar.

Die bisher beschriebenen Oxymethylenpolymeren, insbesondere das Oxymethylenhomopolymere, sind mit basischen Verbindungen reaktionsfähig. Beim Homopolymeren reagiert die Base mit den endständigen Gruppen und baut anschließend die Oxymethylenpolymerkette nach Art einer Reißverschlußreaktion ab. Das endblockierte Oxymethylenocopolymere ist mit basischen Materialien wesentlich weniger reaktionsfähig, da der Abbau der Polymerkette durch die Reißverschlußreaktion aufhört, sobald eine Äthoxygruppe erreicht ist. Die Oxymethylenpolymeren, die am Kettenende modifiziert worden sind, sind mit Isocyangruppen, Isothiocyangruppen und Hydroxylgruppen im wesentlichen nicht reaktionsfähig. Die Erfindung ist demgemäß auf Gemische gerichtet, die aus endblockierten Oxymethylenpolymeren und polymeren Substanzen mit endständigen Isocyan-, Isothiocyan- oder Hydroxylgruppen bestehen. Als polymere Substanz wird insbesondere Polyurethan verwendet.

Die andere Komponente der Gemische gemäß der Erfindung ist eine polymere Substanz mit einer endständigen Isocyangruppe, Isothiocyangruppe oder Hydroxylgruppe. Insbesondere ist diese polymere Substanz ein Polyurethan, wobei Polyurethane mit endständigen Isocyangruppen besonders bevorzugt werden.

Die Polyurethane können nach dem üblichen Isocyanat-Polyadditionsverfahren oder nach beliebigen anderen bekannten Verfahren hergestellt werden. Die Struktur des gebildeten Polyurethans hängt von vielen Faktoren ab, z.B. von Art und Menge des Isocyanats und der Hydroxylgruppen enthal-

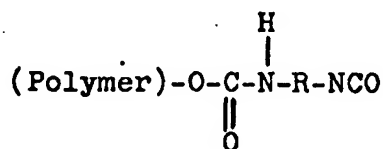
- 5 -

tenden Reaktionsteilnehmer, von der Anwesenheit wahlweise verwendeter Kettenverlängerer wie monomerer mehrwertiger Alkohole, Polyamine, Wasser, Hydrazine, äthoxylierter Harnstoffe, äthoxylierter Polyphenole und aromatischer Polyamine, und von der Reaktionstemperatur. Die bevorzugten Polyurethane sind hochmolekulare elastomere Polymere, die aus einer Hydroxyverbindung, beispielsweise Polyestern, Polyäthern wie Polyäthylenglykoläthern, Polypropylenglykoläthern und Polybutylenglykoläthern, Polyesteramiden, Polythioäthern oder Polyacetalen oder Pfropfderivaten der vorstehend genannten Verbindungen mit Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylchlorid u.dgl., mit aromatischen oder aliphatischen Isocyanaten und Kettenverlängerern, wie Glykolen oder Wasser, hergestellt worden sind.

Geeignete aromatische Isocyanate sind beispielsweise 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenylmethan, Diphenyl-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyldiisocyanat (3,3-Bitoluol-4,4'-diisocyanat), N-Phenyldiisocyanat, p-Phenyldiisocyanat, 8-Phenyldiisocyanat, Methandiisocyanat, Chlorphenyl-2,4-toluoldiisocyanat, 3,3'-Dichlordiphenyl-4,4'-diisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenyldiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, 1,4-Naphthalindiisocyanat und die entsprechenden Diisothiocyanate. Geeignete aliphatische Diisocyanate sind beispielsweise 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,2-Äthyldiisocyanat, 1,3-Propyldiisocyanat, 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,5-Pentamethyldiisocyanat und die Alkyldendiisocyanate sowie die entsprechenden Diisothiocyanate. Triisocyanate, z.B. 4,4',4''-Triphenylmethantriisocyanat und das Reaktionsprodukt von Trimethylolpropan und 2,4-Toluoldiisocyanat im Molverhältnis von 1:3, sind ebenfalls geeignet. Ferner können blockierte Isocyanate, z.B. das Reaktionsprodukt der letztgenannten Verbindung mit 3 Mol Phenol verwendet werden.

Wie bereits erwähnt, werden vorzugsweise elastische Polyurethane verwendet, die eine Dehnung von etwa 100 bis 1200 %, vorzugsweise von etwa 300 bis 800 % haben. Ferner werden für die Zwecke der Erfindung vorzugsweise Polyurethane verwendet, deren Molekulargewicht über 10000 liegt. Polyurethane mit niedrigerem Molekulargewicht können ebenfalls verwendet werden, jedoch werden mit ihnen nicht die optimalen physikalischen Eigenschaften erzielt.

Wie bereits erwähnt, sind diese Polyurethane vorzugsweise mit Isocyan- oder Isothiocyangruppen endblockiert. Dieses Ergebnis kann in verschiedener Weise erreicht werden. Zunächst kann die Hydroxyverbindung mit einem molaren Überschuß eines Isocyanats oder Isothiocyanats umgesetzt werden, wobei die bevorzugte Komponente erhalten wird. Zusätzlich kann ein übliches Polyurethan, das endständige Hydroxylgruppen enthält, anschließend mit Diisocyanat umgesetzt werden, wobei die folgende Struktur erhalten wird:



Hierin ist R ein vom Diisocyanat abgeleiteter organischer Rest, z.B. Diphenylmethan aus Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

Die Gemische gemäß der Erfindung enthalten etwa 60 bis 40 Gew.-% Oxymethylenpolymeres und etwa 40 bis 60 Gew.-% Polyurethan. Höhere oder niedrigere molare Mengen können verwendet werden, jedoch würden in diesem Fall die Eigenschaften des erhaltenen Gemisches den physikalischen und chemischen Eigenschaften der überwiegenden Komponente sehr nahe kommen. Vorzugsweise enthalten die Gemische gemäß der Erfindung etwa 50 Mol-% Oxymethylenpolymeres und etwa 50 Mol-% Polyurethan. Natürlich können andere Zusätze (z.B. Ruß, Weichmacher, anorganische Streckmittel,

Glasfasern u.dgl.) den Gemischen für bekannte Zwecke zugesetzt werden.

Die Gemische gemäß der Erfindung werden nach bekannten Mischverfahren hergestellt. Zur vollständigen Vermischung werden die Bestandteile vorzugsweise auf ihre Schmelztemperaturen erhitzt und anschließend gemischt. Die Temperatur bei diesem Verfahren liegt im Bereich von 180° bis 205°C . Die Vermischung kann bei höheren Temperaturen erfolgen, jedoch darf die Temperatur nicht bis zu einem Wert erhöht werden, bei dem die Komponenten thermisch abgebaut werden. Vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet, jedoch können natürlich auch höhere Drücke oder niedrigere Drücke angewandt werden, wenn die Temperatur und die Zeit entsprechend geändert werden. Eine weitere bevorzugte Methode ist die Vermischung von Lösungen, wobei die Bestandteile in einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und γ -Butyrolacton) gelöst und die Lösungen gemischt werden. Das Lösungsmittel wird dann abgetrieben, wobei eine sehr innige Vermischung erzielt wird. Natürlich können die Komponenten auch mechanisch gemischt und zur vollständigen Vermischung anschließend geschmolzen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß durch bloßes mechanisches Mischen kein Gemisch erhalten wird, in dem die Bestandteile so innig gemischt sind, wie dies wünschenswert wäre.

Die Mischdauer kann in Abhängigkeit von der Intensität der Mischvorrichtung und der Temperatur, bei der die Vermischung vorgenommen wird, variiert werden.

Die Gemische gemäß der Erfindung haben Eigenschaften, die für bloße Gemische überraschend gut sind. Sie eignen sich für bekannte Bereiche des Kunststoffgebiets, z.B. für die Herstellung von Rohren, Schläuchen, Folien, Platten und anderen Formteilen.

Beispiele 1 bis 10

Verschiedene Gemische der in der folgenden Tabelle genannten Zusammensetzung wurden in einem Brabender-Plastographen hergestellt, der bei 200°C und 30 UpM betrieben wurde. Jeweils 50 g des gewünschten Gemisches wurden innerhalb von 60 Sekunden in die Mischkammer gegeben. Die Kammer wurde anschließend mit trockenem Stickstoff abgedeckt, worauf weitere 15 Minuten gemischt wurde. Das Produkt wurde anschließend aus der Mischkammer genommen, in kleine Stücke geschnitten und auf die nachstehend genannten Eigenschaften geprüft.

Bei- spiel	Polyoxy- methylen Gew.-%	Poly- urethan Gew.-%	Rockwell- härte	Izod-Kerbschlag- zähigkeit mkg/Zoll	Abrieb- festigkeit n. Taber	Zug- festig- keit kg/cm ²	Dehnung %	Biegefestig- keit kg/cm ²
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
1	20	80 (b)	-5	zu weich	6	316	370	28,3 657
2	40	60 (b)	29	0,51	10	234	82	107 2861
3	50	50 (b)	60	0,59	15	256	36	178 5189
4	60	40 (b)	90	0,79	4	316	44	255 7663
5	80	20 (b)	106	0,38	11	468	66	517 16171
6	20	80 (c)	61 Do(e)	zu weich	10	-	-	-
7	40	60 (c)	7	kein Bruch	36	256	149	65 1779
8	50	50 (e)	26	ungenügend, Bruch	-	226	69	105 3037
9	60	40 (c)	70	ungenügend, Bruch	25	382	138	201 6131
10	80	20 (c)	103	1,16	13	474	95	463 14342
A	-	-	120 R	0,32	20 (h)	703	75	991 28826
B	-	-	91 A(e)	bricht nicht (über 3,46)	(g) (h) 4 (< 1)	590	450	-
C	-	-	78 A(e)	bricht nicht (über 3,46)	(g) (h) -5 (< 1)	492	525	7944

- a) Polyoxymethylenhomopolymeres "Delrin 150" (Hersteller E.I. du Pont de Nemour and Co.) Dieses Homopolymere ist mit Acetylgruppen endblockiert.
- b) Polyurethan "Texin 591A" (Hersteller Mobay Chemical Co.) mit Isocyanatgruppen endblockiert.
- c) Polyurethan "Estane 5710" (Hersteller B.F. Goodrich Chemical Co.), enthält endständige Hydroxylgruppen.
- d) Bestimmt gemäß ASTM D 785.
- e) Dieser Wert ist die Shore-Härte und nicht die Rockwell-Härte.
- f) Gemessen in mkg/Zoll Kerbe, bestimmt gemäß ASTM D 256.
- g) Gemessen in mg/1000 Zyklen, bestimmt gemäß ASTM D 1242, Rad H 22.
- h) Gemessen in mg/1000 Zyklen, bestimmt gemäß ASTM D 1242, Rad C 517.
- i) Gemessen in kg/cm^2 beim Bruch und bestimmt gemäß ASTM D 412.
- j) Bestimmt gemäß ASTM D 412.
- k) Gemessen in kg/cm^2 und bestimmt gemäß ASTM D 790.

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, haben die Gemische gemäß der Erfindung in gewissen Fällen die Eigenschaften von Gemischen, aber in drei sehr wichtigen physikalischen Eigenschaften verhalten sie sich überraschenderweise überhaupt nicht wie Gemische. Innerhalb des Bereichs von 40 bis 60 Gew.-% Polyoxymethylen zeigen die Kerbschlagzähigkeit nach Izod, die Abriebfestigkeit nach Taber und die Zugfestigkeit einen scharfen Unterschied, während die Härte, die Dehnung, die Biegefestigkeit und die Modulwerte sich so verhalten, wie es von einem Gemisch von zwei

physikalisch und chemisch verschiedenen Bestandteilen zu erwarten ist. Somit weisen die Produkte gemäß der Erfindung trotz der Tatsache, daß sie bloße Gemische sind, überraschenderweise einzigartige Eigenschaften im Bereich von 40 bis 60 Gew.-% auf.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Gemische aus einem Polyoxymethylen, dessen endständige Gruppen mit Isocyangruppen, Isothiocyangruppen und Hydroxylgruppen im wesentlichen nicht reaktionsfähig sind, und einem Polyurethan, das Cyangruppen, Isothiocyangruppen und Hydroxylgruppen als endständige Gruppen enthält.
- 2) Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 40 bis 60 Gew.-% Polyoxymethylen enthalten.
- 3) Gemische nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polyoxymethylen ein Oxymethylenhomopolymeres enthalten.
- 4) Gemische nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polyoxymethylen ein Terpolymeres enthalten, das ein Kettenverzweigungsmittel mit wenigstens zwei funktionellen Sauerstoffgruppen enthält.
- 5) Gemische nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Polyurethan enthalten, das mit Isocyanatgruppen endblockiert ist und eine Dehnung von etwa 100 bis 1200 % hat.
- 6) Gemische nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Polyurethan enthalten, das mit Hydroxylgruppen endblockiert ist und eine Dehnung von etwa 100 bis 1200 % hat.